

#2
12-15-95
VF



PATENT
2224-103P

THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Li R. PAN et al.

Serial No.: 08/504,547

Group: 1106

Filed: July 20, 1995

Examiner: unassigned

For: CATALYTIC SYSTEMS AND METHODS FOR CARBONYLATION

L E T T E R

Honorable Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

October 5, 1995

OCT 27 PM '95
GROUP 1
REGISTRATION

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
Japan	6-192022	July 22, 1994
Japan	7-077353	March 7, 1995
Japan	7-077354	March 7, 1995

A certified copy of the above-noted applications are attached hereto.

Please charge any fees under 37 C.F.R. § 1.16-1.21(h) or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By


Bruce D. Gray
Reg. No. 35,799

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1994年 7月22日

出願番号

Application Number:

平成 6年特許願第192022号

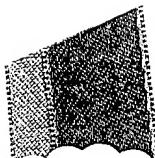
出願人

Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社



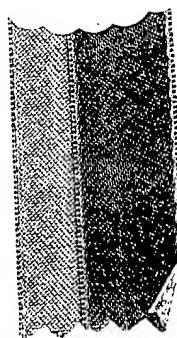
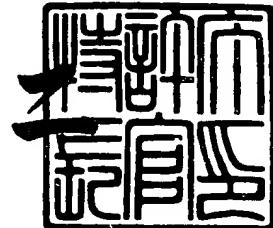
BEST AVAILABLE COPY



1995年 8月 4日

特許長官
Commissioner,
Patent Office

清川佑



出証番号 出証特平07-3045092

【書類名】 特許願
【整理番号】 P940074
【提出日】 平成 6年 7月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 31/28
B01J 31/24
C07C 67/38
C07C 69/54
【発明の名称】 カルボニル化触媒系およびそれを用いたカルボニル化方法
【請求項の数】 20
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区余子浜 1903-3
【氏名】 潘 立瑞
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 1365-2
【氏名】 伊奈 智秀
【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【郵便番号】 590
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町 1 番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代表者】 呉島 章郎
【代理人】
【識別番号】 100090686
【郵便番号】 530
【住所又は居所】 大阪市北区天満 1 丁目 7 番 20 号 第三八光ビル 5 階
【弁理士】
【氏名又は名称】 鍛田 充生

【電話番号】 06-353-3110

【代理人】

【識別番号】 100101362

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区天満1丁目7番20号 第三八光ビル5階

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 幸久

【電話番号】 06-353-3110

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001562

【包括委任状番号】 9206961

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルボニル化触媒系およびそれを用いたカルボニル化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) パラジウムを除く周期表第VIII族金属源、(2) 配位子、(3) プロトン源および(4) 重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上の電子供与性化合物で構成されているカルボニル化触媒系。

【請求項2】 周期表第VIII族金属が、白金、ニッケルまたはロジウムである請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項3】 配位子がリン化合物である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項4】 リン化合物が、有機ホスフィンである請求項3記載のカルボニル化触媒系。

【請求項5】 有機ホスフィンが、第3有機ホスフィンである請求項4記載のカルボニル化触媒系。

【請求項6】 有機ホスフィンが、置換基を有していてもよいアリール基、またはヘテロ原子として窒素原子を含む芳香族性複素環基を有する第3有機ホスフィンである請求項4記載のカルボニル化触媒系。

【請求項7】 プロトン源が、アリールスルホン酸又はアルキルスルホン酸である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項8】 電子供与性化合物が、アミン類、イミン類、アミド類、スルホキシド類、アルデヒド類、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、エステル類、ニトリル類、ニトロ化合物、芳香族炭化水素類及び脂肪族炭化水素類からなる群から選択された少なくとも一種である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項9】 電子供与性化合物が、第三級アミン類またはエーテル類である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項10】 電子供与性化合物が、置換基を有していてもよいアリール基を有するエーテル、置換基を有していてもよい複素環式第3級アミンである請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項11】 電子供与性化合物が、アニソール、ピリジン、ピコリン、

ルチジンおよびメチルイミダゾールのうち少なくとも一種である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項12】 (1) 白金化合物、(2) 第3有機ホスフィン、(3) プロトン源および(4) 重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上の電子供与性化合物で構成され、前記第3有機ホスフィン(2)および電子供与性化合物(4)のいずれか一方が、置換基を有していてもよいアリール基、又はヘテロ原子として窒素原子を含み、かつ置換基を有していてもよい芳香族性複素環基を有するカルボニル化触媒系。

【請求項13】 (1) 白金化合物、(2) 置換基を有していてもよいアリール基、又はヘテロ原子として窒素原子を含み、かつ置換基を有していてもよい芳香族性複素環基を有する第3有機ホスフィン、(3) プロトン源および(4) 重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上の化合物で構成され、前記化合物(4)が、置換基を有していてもよいアリール基、又はヘテロ原子として窒素原子を含み、かつ置換基を有していてもよい芳香族性複素環基を有するカルボニル化触媒系。

【請求項14】 請求項1、請求項12及び請求項13のいずれかの項に記載の触媒系の存在下、アセチレン系不飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させるカルボニル化方法。

【請求項15】 不飽和化合物が α -アセチレン系化合物または α -オレフィン系化合物である請求項14記載のカルボニル化方法。

【請求項16】 さらに脱離可能な水素原子を有する求核性化合物を反応させる請求項14記載のカルボニル化方法。

【請求項17】 求核性化合物が、水、ヒドロキシル基を有する化合物又はカルボン酸である請求項16記載のカルボニル化方法。

【請求項18】 ヒドロキシル基を有する化合物が、アルコールである請求項17記載のカルボニル化方法。

【請求項19】 触媒系の存在下、(a) 非対称のアセチレン系不飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物、(b) 一酸化炭素、および(c) 水、炭素数1~20の脂肪族アルコール、炭素数2~20のカルボン酸から選ばれた化合物

を反応させる方法であって、前記触媒系として、（1）パラジウムを除く周期表第VIII族金属の化合物、（2）置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい窒素含有芳香族性複素環基を有する第3有機ホスフィン、（3）プロトン源、および（4）重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上であって、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよい窒素含有芳香族性複素環基を有する化合物で構成されたカルボニル化触媒系を用いるカルボニル化方法。

【請求項20】（1）白金化合物、（2）置換基を有していてもよいフェニル基、又は置換基を有していてもよい窒素含有複素環基を有する第3有機ホスフィン、（3）プロトン源、および（4）重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上であって、置換基を有していてもよいフェニル基を有するエーテル類、および置換基を有していてもよい複素環式第3級アミン類から選択された化合物で構成された触媒系の存在下、（a） α -アセチレン系炭化水素、（b）一酸化炭素、および（c）水、アルコールおよびカルボン酸から選ばれた少なくとも1つの求核性化合物を反応させ、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、カルボニル化反応に有用な触媒系、およびこの触媒系を用いてアセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物をカルボニル化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物をカルボニル化するための触媒系およびカルボニル化方法が提案されている。代表的なカルボニル化反応においては、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物を、一酸化炭素および求核性化合物と反応させる方法を含んでいる。この方法において、カルボニル化触媒は、周期表第VIII族金属源、および代表的な配位子であるホスフィンとで構成されている。

【0003】

欧州特許出願公開公報EP-A 1-106379、EP-A 1-235864、EP-A 1-274795、EP-A 1-279477には、パラジウム化合物、トリアリールホスфинおよびプロトン酸で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。

【0004】

特公平5-29212号公報、特開昭61-176549号公報、特開昭62-72649号公報、特開昭63-154646号公報には、2価のパラジウム化合物、有機ホスфин、およびプロトン酸で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。前記特開昭63-154646号公報には、有機ホスфинとして複素環基を有するホスфинを用いており、不活性溶媒として、N-メチルピロリドンが好ましいと記載されている。

【0005】

さらに、特開平4-215851号公報には、第VIII族金属源、イミノ窒素原子含有芳香族置換基を有するホスфин、プロトン源およびアルキルスルホン酸アニオン源で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。

【0006】

しかし、前記触媒系の成分としてパラジウム化合物を用いると、カルボニル化反応に伴なって、パラジウムがクラスターとして反応液中に速かに沈殿し、触媒活性およびカルボニル化反応速度が低下する。また、特開平4-215852号公報にも記載されているように、周期表第VIII族元素およびトリアリールホスфинを基剤とする触媒系に第三アミンを含有させると、オレフィンのカルボニル化反応において、触媒系の性能が著しく損われる。そのため、ピリジンなどの第三級アミンを用いる前記特開平4-215852号公報においても、ホスфинとして、イミノ窒素原子含有芳香族置換基を有するホスфин（例えば、ビスフ

エニル-2-ピリジルホスフィンなど)を使用する必要があり、触媒系の成分が大きく制約される。さらには、前記パラジウム化合物を触媒成分とする触媒系は、未だ活性が十分ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、第三級アミンを含んでいても安定性および触媒活性の高いカルボニル化触媒系、およびこの触媒系を用いたカルボニル化方法を提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、高い転化率及び選択率でカルボニル化できる触媒系、およびこの触媒系を用いたカルボニル化方法を提供することにある。

【0009】

本発明のさらに他の目的は、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物のカルボニル化により、カルボン酸、カルボン酸エステルなどのカルボニル化生成物を安定な液相系で高い選択率で生成できる触媒系およびカルボニル化方法を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、メタクリル酸メチルなどの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を高い転化率及び選択率で製造する上で有用な触媒系およびカルボニル化方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記目的を達成するため銳意検討の結果、(1)周期表第VIII族元素のうちパラジウムと他の元素(白金など)では、有機ホスフィンなどと組合せた触媒系において、全く異なる触媒活性を示すこと、(2)白金などの他の金属源を触媒成分として用いると、有機ホスフィンの種類の如何に拘らず、アミンによる触媒活性の低下がなく、反ってアミンとの組合せにより触媒活性が顕著に向ふること、(3)パラジウム以外の金属成分を触媒成分とする系においては、触媒系を構成する化合物の電子供与度が触媒活性に大きく影響することを見い

だし、本発明を完成した。

【0012】

すなわち、本発明のカルボニル化触媒系は、（1）パラジウムを除く周期表第VIII族金属源、（2）配位子、（3）プロトン源および（4）電子供与性化合物で構成されている。前記周期表第VIII族金属は、パラジウム以外であればよいが、白金、ニッケル、ロジウムなどである場合が多い。配位子は、リン化合物、例えば、第3有機ホスフィンなどの有機ホスフィンであってもよい。電子供与性化合物は、重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上であり、例えば、複素環式第3級アミンなどのアミン類、アリール基を有するエーテル類などであってもよい。

【0013】

本発明の方法では、前記触媒系の存在下、アセチレン系不飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させ、カルボニル化生成物を生成させる。さらに脱離可能な水素原子を有する求核性化合物（例えば、水、アルコールなどのヒドロキシル基を有する化合物）を反応させると、アセチレン系不飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物に対応して不飽和カルボン酸、飽和カルボン酸やそのエステルなどの誘導体を生成させることができる。

【0014】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0015】

本発明の触媒系は、パラジウムを除く第VIII族金属源を含んでいる。第VIII族金属元素には、例えば、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケルおよび白金が含まれる。なお、1990年以降において、前記元素は、周期表第8族元素（Fe、Ru、Os）、第9族元素（Co、Rh、Ir）、第10族元素（Ni、Pt）に分類されている。好ましい元素には、ロジウム、ニッケルおよび白金、特に白金が含まれる。前記元素の酸化数は、種類に応じて選択でき、制限されない。白金の酸化数は、0価、2価などである場合が多い。

【0016】

周期表第VIII族金属源は、金属状であってもよいが、好ましくは周期表第VIII族元素の化合物である。

【0017】

周期表第VIII族元素の化合物には、例えば、無機酸塩（例えば、硝酸塩、硫酸塩、過ハロゲン酸塩、塩化水素酸、臭化水素酸などのハロゲン化水素酸塩など）、有機酸塩（例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸塩、ホスホン酸塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの炭素数12以下のカルボン酸塩など）、錯体（又は錯塩）などが含まれる。なお、ハロゲン化水素酸塩は、腐蝕性を有する場合がある。

【0018】

錯体を構成する配位子は、例えば、OH（ヒドロキソ）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセチル、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセタト）、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ベンジリデン基、ベンジリデン アセトン、ベンジリデン アセチルアセトン、ベンジリデン アセトフェノン、シクロオクタジエンなどのシクロアルカジエン、塩素、臭素などハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、H₂O（アコ）、ホスфин（例えば、トリフェニルホスфинなどのトリアリールホスфин）、NH₃（アンミン）、NO、NO₂（ニトロ）、NO₃（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していくてもよい。

【0019】

錯体としては、例えば、ジベンジリデンアセトン白金、ジベンジリデンアセチルアセトン白金、ジシクロオクタジエン白金、ジクロロビス（トリフェニルホスфин）白金、テトラキス（トリフェニルホスфин）白金、テトラキス（2-ピリジルジフェニルホスфин）白金、テトラキス（ジ2-ピリジルフェニルホスфин）白金、酢酸ビス（トリフェニルホスфин）白金、酢酸ビス（2-ピリジルジフェニルホスфин）白金、硫酸ビス（トリフェニルホスфин）白金な

どの白金錯体、これらに対応する前記周期表VIII族元素の錯体が例示できる。

【0020】

このような第VIII族元素を含む触媒は、パラジウム触媒と全く異なる挙動を示す。例えば、パラジウム触媒とトリアリールホスфин（トリフェニルホスфин）とを含む触媒系は、比較的高い触媒活性を示すものの、前記触媒系に、ピリジンなどの第三アミンを添加すると、オレフィンのカルボニル化反応における触媒活性が顕著に低下する（特開平4-215852号公報）。

【0021】

一方、有機ホスфинを含む触媒系において、前記パラジウム触媒に代えて白金触媒を用いると、パラジウム触媒を含む触媒系とは逆に、トリフェニルホスфинが共存していても、第三級アミンにより触媒活性および安定性が格段に向上するとともに、第三級アミンを共存させないと、触媒活性が殆ど発現しない。さらに、第三級アミン以外であっても、特定の電子供与度を有する電子供与性化合物を用いても、触媒活性および安定性が格段に向上する。

【0022】

本発明の触媒系は配位子を含んでいる。この配位子は、前記周期表VIII族の金属化合物（錯体）を構成する配位子とは異なる場合が多い。配位子は、少なくとも1つのリン原子、ヒ素原子、窒素原子、又はアンチモン原子を含んでいる場合が多く、前記周期表VIII族元素に対して配位可能である場合が多い。これらの配位子は、一種または二種以上組合せて使用できる。

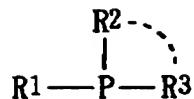
【0023】

好ましい配位子には、リン化合物、特に有機ホスфинが含まれる。有機ホスфинは、第1ホスфин（例えば、メチルホスфин、エチルホスфин、プロピルホスфин、イソプロピルホスфин、イソブチルホスфин、イソアミルホスфин、フェニルホスфин、シクロヘキシリホスфинなど）、第2ホスфин（例えば、ジメチルホスфин、ジエチルホスфин、ジイソプロピルホスфин、ジ-n-ブチルホスфин、ジイソアミルホスфин、ジフェニルホスфин、ジシクロヘキシリホスфинなど）や第3級ホスфинのいずれであってもよい。好ましい有機ホスфинには、下記式で表される第3ホスфин

が含まれる。

【0024】

【化1】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基を示す。 R^2 と R^3 は互いに結合してアルキレン基又はホスファシクロアルキレン基を形成してもよい)

前記アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基には、例えば、炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルキル基が含まれる。

【0025】

シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの炭素数4～10程度のシクロアルキル基が含まれ、アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれる。

【0026】

複素環基には、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環基、特に芳香族性複素環基が含まれる。このような複素環基には、例えば、2-ピリジルなどのピリジル、2-ピラジニルなどのピラジニル、2-キノリルなどのキノリル、1-イソキノリルなどのイソキノリル、2-ピリミジルなどのピリミジニル、3-ピリダジニルなどのピリダジニル、シンノリニル、トリアジニル、キノキサニル、キナゾリニルなどが挙げられる。好ましい複素環基には、ピリジル、ピリミジニルなどが含まれる。

【0027】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基には、触媒活性を損わない種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシリル基、アルコキシ基、カルボキシリル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基などが置換していてもよい。

【0028】

ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれ、アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素数1～10程度、好ましくは炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度のアルキル基が例示できる。

【0029】

アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1～10程度、好ましくは炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

【0030】

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1～10程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1～6程度、特に1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

【0031】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が例示できる。

【0032】

R^2 と R^3 は互いに結合して、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピ

リデン、テトラメチレンなどのC₁₋₁₀程度のアルキレン基、又は窒素原子とともに炭素数2~10程度のホスファシクロアルキレン基を形成してもよい。

【0033】

好みしい有機ホスフィンは、R¹ ~ R³ のうち少なくとも1つの置換基がフェニル基や置換フェル基などのアリール基で構成されている。また、アリール基に代えて、又はアリール基とともに複素環基やR² とR³ の結合により形成されるアルキレン基又はホスファシクロアルキレン基を有するホスフィンも好みしい。

【0034】

好みしい有機ホスフィンとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリ(3, 5-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリ(4-クロロフェニル)ホスフィン、トリ(3, 5-ジクロロフェニル)ホスフィンなどの置換基を有していてもよいトリアリールホスフィン；メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、プロピルジフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィンなどのモノC₁₋₁₀アルキルジアリールホスフィン；ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィンなどのジC₁₋₁₀アルキルモノアリールホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリアミルホスフィン、トリヘキシルホスフィンなどのトリC₁₋₁₀アルキルホスフィン；2-ピリジルビスフェニルホスフィン、ビス(2-ピリジル)フェニルホスフィン、トリス(2-ピリジル)ホスフィン、2-ピリジルビスマチルホスフィン、ビス(2-ピリジル)メチルホスフィン、2-ピリジルビスエチルホスフィン、ビス(2-ピリジル)エチルホスフィン、2-ピリジルビスブチルホスフィン、ビス(2-ピリジル)ブチルホスフィン、6-メチル-2-ピリジルビスフェニルホスフィン、ビス(6-メチル-2-ピリジル)フェニルホスフィン、トリス(6-メチル-2-ピリジル)ホスフィン、6-エチル-2-ピリジルビスマチルホスフィン、ビス(6-エチル-2-ピリジル)フェニルホスフィン、トリス(6-エチル-2-ピリジル)ホスフィン、6-ブチル-2-ピリジルビスマチルホスフィン

ン、ビス(6-ブチル-2-ピリジル)フェニルホスфин、トリス(6-ブチル-2-ピリジル)ホスфин、4, 6-ジメチル-2-ピリジルビスフェニルホスфин、6-メトキシ-2-ピリジルビスフェニルホスфин、ビス(6-メトキシ-2-ピリジル)フェニルホスфин、トリス(6-メトキシ-2-ピリジル)ホスфин、6-クロロ-2-ピリジルビスフェニルホスфин、ビス(6-クロロ-2-ピリジル)フェニルホスфин、トリス(6-クロロ-2-ピリジル)ホスфин、4, 6-ジクロロ-2-ピリジルビスフェニルホスфин、6-ブロモ-2-ピリジルビスフェニルホスфинなどの複素環基を有するホスфин；エタン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、エテン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、エチン-1, 2-ジシリルビスジフェニルホスфин、1, 2-フェニレンビスジフェニルホスфин、ヘキサフルオロシクロペンテン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、テトラフルオロシクロブテン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、オクタフルオロシクロヘキセン-1, 2-ジイルビスジフェニルホスфин、1, 4-ジフェニル-1, 4-ジホスファシクロヘキサン、ビス(1, 2-ジフェニル)ホスフィノメチルシクロブタンなどが例示される。

【0035】

触媒系を構成するプロトン源には、種々のプロトン酸、例えば、スルホン酸、アリールスルホン酸、アルキルスルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸、過ハロゲン酸、ヘテロポリ酸などが含まれる。これらのプロトン源は、一種又は二種以上使用できる。

【0036】

前記プロトン酸の具体例としては、例えば、硫酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの置換基を有していてもよいアリールスルホン酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、t-ブチルスルホン酸、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸などの置換基を有していてもよいアルキルスルホン酸；オルトホスホン酸、ピロホスホン酸、ベンゼンホスホン酸などのホスホン酸；クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ

酢酸、シュウ酸、テレフタル酸などのカルボン酸；過塩素酸などの過ハロゲン酸；リンモリブデン酸、ケイタングステン酸、バナドモリブデン酸などのV, W又はM_oを含むヘテロポリ酸などが挙げられる。プロトン源は酸性イオン交換樹脂、例えば、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基などを有するイオン交換樹脂などであってもよい。

【0037】

なお、プロトン源は、配位性アニオンを有する場合が多い。好ましいプロトン源には、p-トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸、炭素数1～10程度、好ましくは炭素数1～6程度、さらに好ましくはメタンスルホン酸などの炭素数1～4程度のアルキルスルホン酸などが含まれる。

【0038】

触媒系に含まれる電子供与性化合物としては、電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上の化合物が使用される。前記電子供与度 $\Delta \nu D$ は、ベンゼンを基準物質として、液状化合物中に加えた重水素化したメタノール(0.4モル/L)のO-D非会合性伸縮振動の波数($2400 - 2700 \text{ cm}^{-1}$)のシフト値を意味し、「メタノールDに対する電子供与度(electron donability) $\Delta \nu D$ 」と定義される。電子供与性化合物は、前記周期表VIII族元素に対して配位性を有するようである。

【0039】

このような電子供与性化合物には、例えば、アミン類、イミン類、アミド類、スルホキシド類、アルデヒド類、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、エステル類、ニトリル類、ニトロ化合物、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類などが含まれる。これらの溶媒は一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0040】

なお、前記電子供与度 $\Delta \nu D$ の値は、例えば、「有機化学反応における溶媒効果」妹尾・新井共著、産業図書(株)、昭和51年4月25日発行などを参照できる。また、以下に例示する溶媒において、参考までに電子供与度 $\Delta \nu D$ の値を括弧内に示す。

【0041】

アミン類としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン(233)、n-ア

ロピルアミン(230)、n-ブチルアミン、ジn-プロピルアミン(242)、ジブチルアミン、トリエチルアミン(238)などの脂肪族アミン；シクロヘキシリルアミンなど脂環族アミン；アリニン(158)、N-メチルアリニン(151)、N,N-ジメチルアリニン(148)などの芳香族アミン；モルホリン、N-ジメチルピロリドン、ピロール、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、ピリジン(168)、 α -ピコリン(183)、 β -ピコリン、 γ -ピコリン(160)、2,3-ルチジン、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、2,6-ルチジン、3,4-ルチジン、3,5-ルチジン、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン(179)、2,3,4-トリメチルピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、o-トルイジン(145)、ピペリジン(240)、4-ビニルピリジン(193)、ピラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリンなどの複素環式アミンなどが挙げられる。

【0042】

好ましいアミン類には、第2級アミン及び第3級アミン、特に窒素原子をヘテロ原子として含む複素環式アミン（例えば、ピリジンやイミダゾールなど）およびその誘導体が含まれる。複素環式化合物の誘導体としては、例えば、炭素数1～4程度のアルキル基を有する化合物（例えば、ピコリン、ルチジン、1-メチルイミダゾールなど）などが含まれる。複素環式アミンは芳香族性を有する場合が多い。

【0043】

イミン類には、例えば、エチレンイミン(237)、N-フェニルエチレンイミン(186)などが挙げられる。アミド類には、例えば、ホルムアミド、アセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド(107)、N,N-ジメチルアセトアミド(113)、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホアミドなどが含まれる。スルホキシド類には、例えば、ジメチルスルホキシド(141)、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホランなどが含まれる。

【0044】

アルデヒド類としては、例えば、アセトアルデヒド(79)、プロピオンアルデヒド(85)、n-ブチルアルデヒド(83)、アクロレイン(122)、メ

タクロレイン、クロトンアルデヒド(75)などの脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド(53)などの芳香族アルデヒドなどが例示される。

【0045】

エーテル類には、例えば、ジエチルエーテル(78)、ジ-n-プロピルエーテル(73)、ジイソプロピルエーテル(75)、エチル-n-ブチルエーテル(77)、エチルビニルエーテル(31)、n-ブチルビニルエーテル(33)、イソブチルビニルエーテル(33)、ジアリルエーテル(66)、1,2-ジメトキシエタン(71)、ジグライムなどの鎖状エーテル；アニソール(26)、フェネトール(25)、1,2-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテルなどの芳香族エーテル；プロピレンオキサイド(59)、スチレンオキサイド(51)、3,3-ビスクロロメチルオキセタン(78)、フラン(4)、テトラヒドロフラン(90)、1,3-ジオキソラン(58)、2-メチル-1,3-ジオキソラン(61)、4-メチル-1,3-ジオキソラン(56)、2-フェニル-1,3-ジオキソラン(56)、4-クロロメチル-1,3-ジオキソラン(43)、テトラヒドロピラン(93)、1,4-ジオキサン(77)などの環状エーテルなどが挙げられる。

【0046】

これらのエーテル類のうち、置換基を有していてもよいアリール基を有する芳香族エーテル(例えば、アニソールなど)を用いる場合が多い。

【0047】

ケトン類としては、例えば、アセトン(64)、メチルエチルケトン(57)、ジエチルケトン(56)、ジイソプロピルケトン、メチルビニルケトン(89)などの脂肪族ケトン、シクロヘキサン(66)などの脂環族ケトン、アセトフェノン(56)などの芳香族ケトンなどが挙げられる。ラクトン類には、 β -プロピオラクトン(34)、 γ -ブチロラクトン(66)、 ϵ -カプロラクトン(82)などが含まれる。

【0048】

エステル類には、例えば、酢酸メチル(36)、酢酸エチル(39)、クロロ酢酸メチル(27)、酢酸ブチル、ジクロロ酢酸メチル(23)、プロピオン酸

メチル(33)、プロピオン酸エチル(32)、イソ酪酸メチル(32)、酢酸ビニル(21)、アクリル酸メチル(30)、アクリル酸エチル(33)、メタクリル酸メチル(37)などが挙げられる。

【0049】

ニトリル類には、例えば、アセトニトリル(49)、プロピオニトリル(52)、ブチロニトリル、アクリロニトリル(37)、ベンゾニトリル(38)などが含まれる。ニトロ化合物としては、例えば、ニトロメタン(6)、ニトロエタン(8)などの脂肪族ニトロ化合物、ニトロベンゼン(21)などの芳香族ニトロ化合物などが挙げられ、芳香族炭化水素類には、例えば、トルエン(2)、キシレン(4)、エチルベンゼン(4)、スチレン(2)、 α -メチルスチレン(4)、 p -メチルスチレン(2)などが挙げられ、脂肪族炭化水素類には、塩化工チレン(2)などが含まれる。

【0050】

これらの化合物のうち電子供与度 ΔvD が4~250、好ましくは10~230程度(例えば、20~200程度)の化合物を用いる場合が多い。また、触媒系の調製工程を簡略化するため、前記電子供与性化合物を反応溶媒として使用する場合も多い。

【0051】

これらの化合物のうち、反応操作性などの点からビニル化合物以外の化合物(非重合性化合物)であって、カルボニル化反応に悪影響を及ぼさない化合物、例えば、第三級アミンなどのアミン類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ニトリル類、ニトロ化合物、芳香族炭化水素など(特にアミン類、エーテル類など)を使用する場合が多い。なお、前記のように周期表第VIII族元素のうちパラジウムを含む触媒系では、前記溶媒や化合物を用いると、触媒活性が大きく低下する。これに対して、パラジウムを除く金属源を用いると、前記溶媒や化合物を用いない触媒系では、前記パラジウム触媒系とは逆に触媒活性が著しく低下し、前記溶媒や化合物を用いなければ高い触媒活性が発現しない。また、アミン類を用いても触媒活性や安定性が損われず、反って触媒活性が向上する。また、エーテル類などを用いても触媒活性を顕著に向上できる。

【0052】

なお、配位子として有機ホスフィンを用いても、有機ホスフィンの種類により触媒の安定性や活性が低下することがない。そのため、有機ホスフィンを用いる場合、有機ホスフィンは前記電子供与度 $\Delta \nu D$ を有する化合物と適当に組合せて使用できる。その場合、前記第3有機ホスフィンなどの配位子および電子供与性化合物のいずれか一方が、①置換基を有していてもよいアリール基、又は②ヘテロ原子として窒素原子を含み、かつ置換基を有していてもよい芳香族性複素環基を有する場合が多い。また、電子供与性化合物は、①置換基を有していてもよいアリール基、又は②ヘテロ原子として窒素原子を含み、かつ置換基を有していてもよい芳香族性複素環基を有する場合が多い。

【0053】

例えば、(a) 有機ホスフィンとしてトリアリールホスフィンを用いる場合、前記電子供与度 $\Delta \nu D$ を有する化合物として、窒素含有化合物、例えば、前記ピリジン又はピリジン誘導体などのアミン化合物と組合せると、安定性のみならず触媒活性を顕著に向上できる場合が多い。また、(b) 有機ホスフィンとして、2-ピリジルジフェニルホスフィンなどの複素環基を有するホスフィンを用いる場合、前記電子供与度 $\Delta \nu D$ を有する化合物として、窒素非含有化合物、例えば、アニソールなどのエーテル類と組合せると、安定性のみならず触媒活性を顕著に向上できる場合が多い。

【0054】

本発明の触媒系は、均一触媒、不均一触媒のいずれであってもよい。液相反応を利用する場合、触媒系は均一系である場合が多い。また、必要に応じて、触媒系は、活性炭、アルミナ、シリカなどの担体に前記触媒成分が担持された固体触媒を構成してもよい。触媒系を構成する各成分の割合は、各触媒成分の種類などに応じて、触媒活性および安定性を損わない範囲で選択できる。

【0055】

有機ホスフィンなどの配位子の割合は、例えば、周期表第VIII族金属源1モルに対して、0.1～1000モル、好ましくは0.5～500モル、さらに好ましくは1～100モル程度であり、1～50モル程度である場合が多い。プロト

ン源の割合は、例えば、周期表第VIII族金属源1モルに対して、0.1~100モル、好ましくは1~500モル、さらに好ましくは5~250モル程度であり、1~100モル程度である場合が多い。

【0056】

プロトン源1モルに対する有機ホスフィンなどの配位子の割合は、特に限定されず、例えば、0.01~50モル、好ましくは0.02~10モル、好ましくは0.05~5モル程度であり、0.03~3モル程度である場合が多い。

【0057】

電子供与性化合物の量は、第VIII族金属源1モルに対して、1~10000モル、好ましくは5~50000モル、さらに好ましくは10~10000モル程度である。電子供与性化合物の量は、第VIII族金属源1モルに対して、10~10000モル（例えば、50~7000モル）、特に100~5000モル程度である場合が多い。なお、電子供与性化合物は反応溶媒として用いることができ、この場合に、電子供与性化合物の使用量は、第VIII族金属源1モルに対して過剰量であればよい。また、電子供与性化合物を反応溶媒として用いない場合には、電子供与性化合物の量は、第VIII族金属源1モルに対して、2~200モル、好ましくは5~100モル、さらに好ましくは10~50モル程度である場合が多い。電子供与性化合物は、反応溶媒として使用する場合が多い。

【0058】

本発明の触媒系は、不飽和炭化水素類のカルボニル化において高い活性および安定性を示す。そのため、本発明の触媒系は、アセチレン系不飽和化合物またはオレフィン系（又はエチレン系）不飽和化合物をカルボニル化する上で有用である。

【0059】

本発明の方法では、前記触媒系の存在下、アセチレン系不飽和化合物またはオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させ、カルボニル化反応生成物を製造する。

【0060】

アセチレン系またはオレフィン系不飽和化合物は、好ましくは非対称のアセチ

レン系化合物またはオレフィン系化合物、さらに好ましくは α -アセチレン系化合物または α -オレフィン系化合物である。アセチレン系不飽和化合物の炭素数は、通常、2~30程度、好ましくは2~20、特に2~10程度であり、オレフィン系不飽和化合物の炭素数は、例えば、2~30、好ましくは2~20、特に2~10程度である。これらの不飽和炭化水素には、置換基を有していてもよいアルキン、アルケン（オレフィン）又はシクロアルケンや橋かけ式不飽和炭化水素が含まれる。不飽和炭化水素は、1分子中に三重結合と二重結合とを有していてもよい。

【0061】

前記不飽和化合物は、種々の置換基、例えば、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子；シクロヘプチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどのC₁₋₁₀シクロアルキル基；フェニル、ナフチルなどのアリール基；ベンジル、フェネチルなどのアラルキル基；シアノ基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1~7程度のアシル基；アセトキシ基などのアルキル部分の炭素数1~6程度のアシルオキシ基；ヒドロキシル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシなどの炭素数1~6程度のアルコキシ基；トリフルオロメチル、トリクロロメチル基などのハロアルキル基；トリフルオロメトキシ、トリクロロメトキシ基などのハロアルコキシ基；カルボキシル基；アルキル部分の炭素数が1~6程度のアルコキシカルボニル基；アミノ基、モノアルキルアミノ基やジアルキルアミノ基などのN-置換アミノ基；アミド基、アセトアミド基などのN-置換アミド基などを有していてもよい。

【0062】

アルキンとしては、例えば、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペンチン、1-ヘキシン、1-ヘプチン、1-オクチン、2-オクチン、4-オクチン、1,7-オクタジイン、5-メチル-3-ヘプチン、4-プロピル-2-ペンチン、1-ノニン、フェニルアセチレン、ベンジルエチンおよびシクロヘキシルエチンなどが例示できる。

【0063】

アルケンには、例えば、エチレン、プロピレン、フェニルエチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテンホヌ、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、4-オクテン、シクロヘキセンおよびノルボナジエンなどが含まれる。

【0064】

一酸化炭素としては、純粹な一酸化炭素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した一酸化炭素を使用してもよい。

【0065】

前記不飽和化合物は単独でカルボニル化してもよく、他の反応剤（例えば、水素または脱離可能な水素原子を有する求核性化合物）の存在下でカルボニル化してもよい。脱離可能な水素原子を有する求核性化合物には、アルコール類などのヒドロキシル基を有する化合物、水、カルボン酸が含まれる。また、アルコール類にはシラノールも含まれる。

【0066】

アルコール類は、脂肪族、脂環式、芳香族アルコールやフェノール類であってもよく、一価又は多価アルコールであってもよい。アルコール類は、前記不飽和化合物の項で述べた置換基のうち、ヒドロキシル基を除く1又は2以上の置換基を有していてもよい。

【0067】

一価アルコール類には、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メチルプロパン-1-オール、2-メチルプロパン-2-オール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ステアリルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコールなどの脂肪族アルコール；シクロペントナール、シクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、シクロヘキセン-1-オール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、ボルネオールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコール、サリチルアルコール、ベンズヒドロール、フェネチルアルコールなどの芳香族アルコールなどが含まれる。フェノール類には、フェノール、アルキルフェノール、レゾルシノール、カテコール

、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが含まれる。

【0068】

多価アルコールには、例えば、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、ポリプロピレンギリコール、トリメチレンギリコール、テトラメチレンギリコール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン(2, 2-ビスヒドロキシメチル-1-ブタノール)、ペンタエリスリトール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、多糖類(例えば、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、サッカロース、アルドキノース、アルドペントース、アルトロース、アロース、タロース、グロース、イドース、リボース、アラボノース、キシロース、リキソース、エリトロース、トレオースおよびセルロースなど)などが含まれる。

【0069】

好ましいアルコール類には、炭素数1~20程度、特に1~10程度の一価アルコールが含まれる。アルコール類としては、脂肪族飽和アルコールを使用する場合が多い。

【0070】

前記カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、ビバリン酸、吉草酸、カプロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの脂肪族カルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環族カルボン酸、安息鈎酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオール酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、オレイン酸などの不飽和カルボン酸などが例示される。カルボン酸は、脂肪族カルボン酸、好ましくは炭素数2~20程度、さらに好ましくは炭素数2~18程度のカルボン酸、特に炭素数2~10程度のカルボン酸である場合が多い。

【0071】

前記カルボニル化反応においては、反応剤の種類に応じて、オレフィン系不飽和化合物およびアセチレン系不飽和化合物に対応する化合物が生成する。例えば

、反応剤として水を用いる場合には、カルボニル化反応により、オレフィン系不飽和化合物およびアセチレン系不飽和化合物に対応して、カルボン酸および α , β -不飽和カルボン酸などの不飽和カルボン酸が生成する。また、アルコールを使用する場合には、前記カルボン酸および不飽和カルボン酸に対応するエステルが生成する。さらに、カルボン酸を用いる場合には、前記カルボン酸および不飽和カルボン酸に対応する酸無水物が生成する。

【0072】

例えば、オレフィン系不飽和化合物としてエチレンを用い、反応剤としてメタノール又は水を用いると、一酸化炭素との反応により、プロピオン酸メチル又はプロピオン酸を生成させることができる。また、アセチレン系不飽和化合物としてプロピン、反応剤としてメタノール又は水を用いると、一酸化炭素との反応により、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸を生成させることができる。

【0073】

従って、本発明の方法において、反応剤の種類は目的化合物に応じて選択できるが、水、アルコールまたは有機カルボン酸である場合が多い。

【0074】

カルボニル化反応における各成分の割合は広い範囲で選択でき、例えば、前記触媒系の割合は、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物に対して0.01～1.5重量%、好ましくは0.1～1.0重量%程度であり、0.5～8重量%程度である場合が多い。

【0075】

一酸化炭素の割合は、例えば、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物1モルに対して過剰モル、例えば、1～20モル、好ましくは1.2～10モル、さらに好ましくは1.5～5モル程度である。反応剤の使用量は、例えば、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物1モルに対して、1～20モル、好ましくは1.2～10モル、さらに好ましくは1.5～5モル程度であり、水を反応剤として用いる場合には、前記不飽和化合物1モルに対して、0.5～10モル程度であってもよい。なお、反応剤は反応溶媒として使用することもできる。

【0076】

反応は、不活性な有機溶媒中で行なってもよい。有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらの混合溶媒など挙げられる。なお、溶媒として前記電子供与性化合物や反応剤を用いる場合には、上記有機溶媒を使用する必要はない。

【0077】

カルボニル化反応は、例えば、10～200℃、好ましくは25～150℃程度の温度で、常圧～300気圧程度（好ましくは常圧～100気圧気圧、通常、10～70気圧程度）で行なう場合が多い。反応は、バッチ式、セミバッチ式や連続式などの慣用の方法で行なうことができ、液相又は気相で行なうことができる。前記触媒系は、安定性が高いので液相系、特に均一液相系で使用する場合が多い。

【0078】

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0079】

【発明の効果】

本発明の触媒系は、パラジウム以外の周期表第VIII族金属源を触媒成分として含んでいるので、第三級アミンを含んでいても安定性が高く、カルボニル化反応において、高い触媒活性を示す。そのため、前記カルボニル化触媒系を利用すると、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物のカルボニル化により、カルボン酸、カルボン酸エステルなどのカルボニル化生成物を安定な液相系で高い転化率および選択率で生成できる。また、メタクリル酸メチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を高い転化率及び選択率で製造することもできる。

【0080】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これら

の実施例により限定されるものではない。

【0081】

実施例1

ステンレス製オートクレーブ（内容積300ml）に、ジベンリジデンアセトン白金（0）0.25ミリモル、トリフェニルホスフィン1ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、ピリジン4.8gおよびメチルアルコール20g（624ミリモル）を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモル、一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、100℃の温度で1時間反応させた。

【0082】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率35.6%であり、選択率96.9%でメタクリル酸メチルが生成した。また、反応後の混合液を調べたところ、沈澱物などは全くなく、均一であった。

【0083】

比較例1

溶媒としてのピリジンに代えて、反応原料であるメタノールを使用する以外、実施例1の方法と同様にして反応させたところ、メタクリル酸メチルは痕跡量しか検出されなかった。

【0084】

比較例2

ステンレス製オートクレーブ（内容積300ml）に、塩化パラジウム（II）0.05ミリモル、トリフェニルホスフィン2ミリモル、メタンスルホン酸2ミリモル、ピリジン0.2g（2ミリモル）およびメチルアルコール3.96g（124ミリモル）を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモル、一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、63℃の温度で1時間反応させた。

【0085】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率は3.7%と僅かであり、メタクリル酸メチルは選択率52.7%で生成し

た。また、反応後の混合液を調べたところと、パラジウム金属のメタル化による沈澱物が生成していた。

【0086】

比較例3

ピリジン0.2gに代えてメタノール0.2gを用いる以外、比較例2と同様にして反応させたところ、プロピンの転化率は約30%であり、メタクリル酸メチルは選択率約80%で生成した。また、反応後の混合液を調べると、パラジウム金属のメタル化による沈澱物が生成していた。

【0087】

実施例2

ステンレス製オートクレーブ（内容積300ml）に、ジベンリジデンアセトン白金（0）2.5ミリモル、トリフェニルホスфин10ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、ピリジン48g（609ミリモル）およびメチルアルコール20g（624ミリモル）を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモルおよび一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、60気圧、100℃の温度で30分間反応させた。

【0088】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率は98.7%であり、選択率99.0%でメタクリル酸メチルが生成した。また、反応後の混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0089】

実施例3

ステンレス製オートクレーブ（内容積300ml）に、ジベンリジデンアセトン白金（0）0.25ミリモル、トリフェニルホスфин10ミリモル、メタンスルホン酸10ミリモル、 α -ピコリン30gおよびメチルアルコール20g（624ミリモル）を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン300ミリモルおよび一酸化炭素600ミリモルを導入し、オートク

レーブを密封して加熱し、60気圧、100℃の温度で1時間反応させた。

【0090】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピルの転化率は14.0%であり、選択率95.3%でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0091】

実施例4

ピリジン30gに代えて2,6-二チジン30gを用いる以外、実施例3と同様に反応したところ、プロピルの転化率は7.7%であり、選択率91.9%でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0092】

実施例5

ピリジン30gに代えて1-メチルイミダゾール30gを用いる以外、実施例3と同様にして反応したところ、プロピルの転化率は11.5%であり、選択率89.5%でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0093】

実施例6

ピリジン30gに代えてアニソール30gを用いる以外、実施例3と同様にして反応させたところ、プロピルの転化率は4.0%であり、選択率82.0%でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0094】

実施例7

ピリジン30gに代えてキシレン30gを用いる以外、実施例3と同様にして反応させたところ、プロピルの転化率は8.6%であり、選択率71.4%でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0095】

実施例 8

トリフェニルホスフィン 10 ミリモルに代えて、トランスピス 1, 2-ジフェニルホスフィノメチルシクロブタン 5 ミリモルを用いる以外、実施例 3 と同様にして反応させたところ、プロピンの転化率は 21.9 % であり、選択率 90.5 % でメタクリル酸メチルが生成した。反応混合液を調べたところ、沈澱物などは全く見られず、均一であった。

【0096】

実施例 10

ステンレス製オートクレーブ（内容積 300 ml）に、ジベンリジデンアセトン白金 (0) 0.25 ミリモル、2-ピリジルジフェニルホスフィン 1 ミリモル、メタンスルホン酸 10 ミリモル、アニソール 4.8 g およびメチルアルコール 2.0 g (624 ミリモル) を装入した。次いで、オートクレーブから空気を追い出した後、プロピン 300 ミリモル、一酸化炭素 600 ミリモルを導入し、オートクレーブを密封して加熱し、100℃ の温度で 1 時間反応させた。

【0097】

反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、プロピンの転化率 76 % であり、選択率 90 % でメタクリル酸メチルが生成した。また、反応後の混合液を調べたところ、沈澱物などは全くなく、均一であった。

【0098】

比較例 4

アニソール 4.8 g に代えてメタノール 4.8 g を用いる以外、実施例 10 と同様に反応させたところ、プロピンの転化率は 8 % であり、選択率 21 % でメタクリル酸メチルが生成した。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 安定性および触媒活性の高い触媒系を用いてアセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物をカルボニル化する。

【構成】 カルボニル化触媒系は、①パラジウムを除く周期表第VIII族金属源（例えば、白金化合物）、②トリフェニルホスフィンなどの配位子、③アルキルスルホン酸などのプロトン源および④重水素化したメタノールDに対する電子供与度 $\Delta \nu D$ が2以上である電子供与性化合物（例えば、複素環式第3級アミンなどのアミン類、エーテル類など）で構成されている。前記触媒系の存在下、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを安定な液相系で反応させ、高い転化率及び選択率でカルボニル化生成物を生成させる。さらに水、アルコール、カルボン酸などの脱離可能な水素原子を有する求核性化合物を反応させると、不飽和又は飽和カルボン酸やそのエステルなどが生成する。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100090686
【住所又は居所】 大阪市北区天満1丁目7番20号 第三八光ビル5
階 鍋田充生特許事務所
【氏名又は名称】 鍋田 充生
【代理人】 申請人
【識別番号】 100101362
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区天満1丁目7番20号 第三八光
ビル5階
【氏名又は名称】 後藤 幸久

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地

氏 名 ダイセル化学工業株式会社